

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10130402 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

C08J 5/18
B32B 27/30
G02B 5/30

(21) Application number: **08303727**

(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**

(22) Date of filing: **29 . 10 . 96**

(72) Inventor: **KOIDEMURA JIYUNJI**

(54) **POLYMER FILM AND PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer film which has excellent light transmission, appearance, tensile strength, tensile elongation, and resistance to water vapor permeation and, in addition, excellent adhesion to a polarizing film, and is suitable as a protective film for a polarizing film, and to provide a polarizing film and processes for preparing the polymer film and the polarizing film.

SOLUTION: This polymer film is used for the lamination

onto a polarizing film and has a light transmission of not less than 80%, a water vapor permeability of not more than 100g/m².24hr, and a strength of bonding to a polarizing film of not less than 5.5kg/cm². The process for preparing the polymer film comprises forming a thermoplastic norbornene resin, with the amt. of bond of arom. ring-contg. monomer units being not less than 20wt.%, into a film. The polarizing film and the process for preparing the same comprises a polymer film laminated onto at least one side of a polarizing film.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130402

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 J 5/18

C E Z

C 0 8 J 5/18

C E Z

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

Z

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 5/30

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-303727

(22) 出願日 平成8年(1996) 10月29日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 小出村 順司

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 高分子フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び耐水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも優れた偏光膜の保護用フィルムとして好適な高分子フィルム、偏光フィルム、及びこれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】 偏光膜に積層するための高分子フィルムであって、該高分子フィルムが、光線透過率が80%以上、水蒸気透過度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、かつ、偏光膜との接着強度が 5.5 kg/cm^2 以上であることを特徴とする高分子フィルム。芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂をフィルムに成形することを特徴とする高分子フィルムの製造方法。偏光膜の少なくとも片面に、前記高分子フィルムを積層させてなる偏光フィルム、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 偏光膜に積層するための高分子フィルムであって、該高分子フィルムが、光線透過率が80%以上、水蒸気透過度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、かつ、偏光膜との接着強度が 5.5 kg/cm^2 以上であることを特徴とする高分子フィルム。

【請求項2】 芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるフィルムである請求項1記載の高分子フィルム。

【請求項3】 偏光膜がポリビニルアルコール系偏光膜である請求項1または2記載の高分子フィルム。

【請求項4】 芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂をフィルムに成形することを特徴とする高分子フィルムの製造方法。

【請求項5】 偏光膜の少なくとも片面に、光線透過率が80%以上、水蒸気透過度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、かつ、偏光膜との接着強度が 5.5 kg/cm^2 以上である高分子フィルムを積層させてなる偏光フィルム。

【請求項6】 偏光膜の少なくとも片面に、芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるフィルムを積層することを特徴とする偏光フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも十分に優れた高分子フィルム及びその製造方法に関する。また、本発明は、偏光膜に、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも十分に優れた高分子フィルム積層させてなる偏光フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 偏光フィルムは、反射光除去、光ロック性等の諸機能を生かして、例えば、サングラス、カメラ用フィルター、スポーツゴーグル、照明用グローブ、自動車ヘッドライトの防眩被覆、室内透視防止、光量調整フィルター、蛍光表示コントラスター、透光度連続変化板、顕微鏡用偏光フィルム等の広範な分野に利用されている。最近では、液晶ディスプレイ(LCD)に使用され、その機能性がクローズアップされている。LCD用偏光フィルムは、光の透過遮蔽機能を受け持ち、光のスイッチング機能を果たす液晶とともに電気信号をディスプレイ化する役割をもっている。このような機能性を発揮する上で、偏光フィルムに対する光学特性、耐久性、その他の要求品質が厳しくなっている。

【0003】 偏光フィルムは、偏光子として、一般に、薄膜型の偏光子(偏光膜)が使用されており、その両面

に各種高分子フィルムからなる保護層が接着剤により積層された構造を有している。偏光膜としては、通常、透明な高分子フィルムを一定方向に分子配列させ、ミセルの間隙に二色性物質を吸着させた構成の偏光膜が使用されている。このような偏光膜には、基体となる高分子フィルムとしてポリビニルアルコール(PVA)の薄いシート(フィルム)が汎用されている。より具体的には、PVAフィルムからなる偏光基体に、偏光要素(ヨウ素、染料など)を吸着・分散させた構造を有する偏光膜が汎用されている。その具体例としては、PVA・ヨウ素系、PVA・染料系、PVA・ポリビニレン系などのPVA系偏光膜がある。

【0004】ところが、PVA系偏光膜は、透過軸方向に対する機械的強度が弱く、しかも熱や水分によって収縮したり、偏光機能が低下し易いため、通常、その両面に各種フィルムからなる保護層が接着剤により積層され、それによって耐久性や機械的強度を確保している。この積層体は、偏光フィルムまたは偏光板と呼ばれている。偏光膜の保護層には、例えば、複屈折がないこと、光線透過率が高いこと、防湿性や耐熱性が良好であること、機械的強度が高いこと、表面が平滑で、解像度が高いこと、偏光膜との密着性が良好であること、外観性に優れていること、などの性能が要求される。従来、保護層としては、外観性の良好なセルローストリアセート(以下、TACと略記)の溶液流延フィルムが主として使用されている。

【0005】しかし、偏光基体を構成するPVAフィルムの水蒸気透過度が、 $25\mu\text{m}$ の厚さで、 25°C 、90%RH(相対湿度)の環境下、 $1000\sim 1200\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 程度であるのに対して、保護層のTACフィルムは、同じ条件で $700\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 程度の水蒸気透過度を有しており、防湿性が不充分である。したがって、TACフィルムを保護層とする偏光フィルムは、高温高湿下での耐久性に乏しく、例えば、 80°C 、90%RHの環境下では100時間以下で劣化し、偏光性能が急激に低下してしまう。また、TACフィルムは、引張強度が $6\sim 11\text{ kg/mm}^2$ 程度しかなく、物理的強度が不足している。したがって、TACフィルムは、 $50\mu\text{m}$ 以下の薄膜では、強度及び耐久性が低いため、通常、 $80\mu\text{m}$ 程度の厚さのものが使用されている。

【0006】これらの問題点を解決する技術として、熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる高分子シートと、PVA系シートとの複合シートが、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び水蒸気透過性にも優れた特性を有することが報告されている(特開平4-339821号公報、特開平5-212828号公報)。しかしながら、これらの熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いる方法では、PVAとの接着性が充分なものと言えず、耐久性能的にまだまだ改良の余地があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び耐水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも優れた偏光膜の保護用フィルムとして好適な高分子フィルム及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、偏光膜に、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び耐水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも優れた高分子フィルムを積層させてなる偏光フィルム、及びその製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の有する問題点を克服するために鋭意研究を重ねた結果、偏光膜の保護層として、芳香族環含有モノマー単位を特定量有する熱可塑性ノルボルネン系樹脂（すなわち、芳香族環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂）からなる高分子フィルムを用いることにより、光線透過性、外観性、引張強度、引張伸び、及び耐水蒸気透過性に優れ、かつ、偏光膜との接着性にも十分に優れた偏光フィルムが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、偏光膜に積層するための高分子フィルムであって、該高分子フィルムが、光線透過率が80%以上、水蒸気透過度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、かつ、偏光膜との接着強度が 5.5 kg/cm^2 以上であることを特徴とする高分子フィルムが提供される。また、本発明によれば、芳香族環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂をフィルムに成形することを特徴とする高分子フィルムの製造方法が提供される。

【0009】本発明によれば、偏光膜の少なくとも片面に、光線透過率が80%以上、水蒸気透過度が $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、かつ、偏光膜との接着強度が 5.5 kg/cm^2 以上である高分子フィルムを積層させてなる偏光フィルムが提供される。本発明によれば、偏光膜の少なくとも片面に、芳香族環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上である熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなるフィルムを積層することを特徴とする偏光フィルムの製造方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

偏光膜

本発明に使用される偏光膜は、偏光子としての機能を有するものであれば、格別制限はされないが、通常は、ポリビニルアルコール（PVA）系偏光膜が用いられる。PVA系偏光膜としては、例えば、PVAフィルムにヨウ素を吸着させた後、ホウ酸浴中で一軸延伸したPVA・ヨウ素系偏光膜；PVAフィルムに二色性の高い直接染料を拡散吸着させた後、一軸延伸させたPVA・染料系偏光膜；PVAフィルムにヨウ素を吸着させ延伸して

ポリビニレン構造としたPVA・ポリビニレン系偏光膜；PVAフィルムに金、銀、水銀、鉄などの金属を吸着させたPVA・金属系偏光膜；PVAフィルムをヨウ化カリとチオ硫酸ソーダを含むホウ酸溶液で処理した近紫外偏光膜；分子内にカチオン基を含有する変性PVAからなるPVA系フィルムの表面及び/または内部に二色性染料を有する偏光膜などが挙げられる。また、偏光膜としては、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸反応によりポリエンを形成させたポリエん系偏光膜などを用いることができる。偏光膜の厚さは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常、 $10 \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。これらの偏光膜は、単層で、あるいは2層以上を組み合わせて用いることができる。

【0011】高分子フィルム

本発明の高分子フィルムは、偏光膜に積層する保護用フィルムであって、光線透過性、水蒸気透過性、及び偏光膜との接着強度に優れることを特徴とする。本発明で使用する高分子フィルムの光線透過率は、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。高分子フィルムの光線透過率が過度に悪いと、偏光膜の補強のために必要とされる厚さとしてすることができず好ましくない。本発明の高分子フィルムの水蒸気透過度は、 $100\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、好ましくは $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下、より好ましくは $20\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以下である。高分子フィルムの水蒸気透過度が過度に大きいと、高温・多湿での接着性が低下するなど、耐久性に劣り好ましくない。

【0012】本発明の高分子フィルムの偏光膜（通常、PVA系偏光膜）との接着強度は、 5.5 kg/cm^2 以上、好ましくは 6.0 kg/cm^2 以上、より好ましくは 6.5 kg/cm^2 以上、最も好ましくは 7.0 kg/cm^2 以上である。高分子フィルムの接着強度が過度に小さいと、耐久性能に劣り、好ましくない。本発明の高分子フィルムの引張強度は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常 400 kg/cm^2 以上、より好ましくは 450 kg/cm^2 以上、より好ましくは 500 kg/cm^2 以上、最も好ましくは 540 kg/cm^2 である。高分子フィルムの引張強度がこの範囲である時に、保護膜としての補強効果に優れ、好適である。

【0013】本発明の高分子フィルムの引張伸びは、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常20%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは100%以上である。高分子フィルムの伸びがこの範囲である時に、補強効果や耐久性に優れ、高分子フィルムの厚さを十分に薄くしても、保護フィルムとして用いることができ、好適である。本発明の高分子フィルムの厚さは、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常 $1 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましく

は10~50 μ mの範囲である。高分子フィルムの厚さがこの範囲にあるときに、機械的強度及び光線透過率が高度にバランスされ好適である。本発明の高分子フィルムの材料としては、格別限定されるものではなく、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、好適には熱可塑性ノルボルネン系樹脂、より好適には芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上の熱可塑性ノルボルネン系樹脂が選ばれる。

【0014】高分子フィルムの製造方法

本発明の高分子フィルムの製造方法は、格別限定されるものではなく、例えば、芳香環含有モノマー単位の結合量が20重量%以上の熱可塑性ノルボルネン系樹脂を用いて、常法によりフィルムに成形する方法を包含する。

【0015】＜芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂＞

(1) 重合体及びモノマー

本発明に使用される芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、分子内に20重量%以上の芳香環含有モノマー結合単位を有することを特徴とする。芳香環含有モノマーとしては、例えば、芳香環含有ノルボルネン系モノマー、芳香族ビニル化合物などが挙げられ、これらの中でも、芳香環の含有量とノルボルネン系モノマー単位の含有量を高める上で、芳香環含有ノルボルネン系モノマーが好ましい。

【0016】芳香環含有モノマー単位を有する芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂としては、例えば、

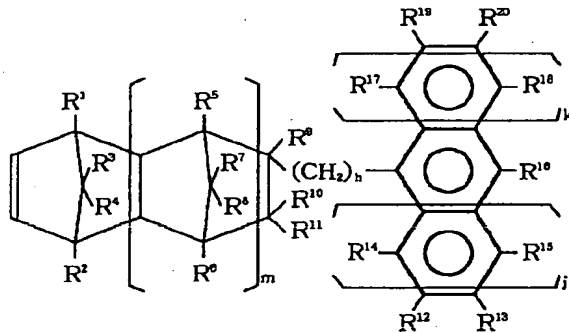
(1) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーの開環重合体、(2) 芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環

を含有しないノルボルネン系モノマーとの開環共重合体、及び(3)これらの水素添加物などが挙げられる。また、芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂として、(4)芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(5)芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、(6)芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物との付加重合体、及び(7)芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物(例、エチレン)との付加重合体などを使用することができる。

【0017】前記の水素添加物は、主鎖の炭素-炭素二重結合については、99%以上の水素添加率まで水素添加されてもよいが、芳香環の全てが水素添加されたものではない。芳香環の水素添加率は、芳香環含有モノマーの含有率に応じて適宜選択されるが、通常は90%以下、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下である。芳香環含有ノルボルネン系モノマーとしては、格別な制限はなく、例えば、特開平5-97719号公報、特開平7-41550号公報、及び特開平8-72210号公報などに記載されているものを用いることができる。すなわち、芳香環含有モノマーとしては、代表的には、下式(I)で表される化合物を使用することができる。

【0018】

【化1】



(I)

式(I)中、各記号の意味は、次のとおりである。

m: 0、1または2である。

h: 0、1または2である。

j: 0、1または2である。

k: 0、1または2である。

R¹~R¹¹: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基(例、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

40 R¹²~R²⁰: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、アルコキシ基、水酸基、エステル基(例、アルキルエステル基)、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基などの極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

【0019】式(I)において、R¹⁰及びR¹¹が結合している炭素原子と、R¹⁴が結合している炭素原子またはR¹²が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。また、j=k=0の場合には、R¹⁶とR¹³またはR

¹⁶とR²⁰は、互いに結合して炭素-炭素不飽和基、単環または多環の芳香環を形成してもよい。

【0020】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキリデン基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

【0021】このような芳香環含有ノルボルネン系モノマーとしては、例えば、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(5-フェニル-2-ノルボルネン)、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(5-(4-メチルフェニル)-2-ノルボルネン)、5-(エチルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,9-ジフェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(α-ナフチル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4ヘプタデセン、6-(α-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプ

ト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-(β-ナフチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾールなどの芳香族置換基を有するノルボルネン系モノマー；1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン類；1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-メチル-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-クロロ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-8-プロモ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン類、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロジベンゾフラン類、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール、1,4-メタノ-9-フェニル-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール等の1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロカルバゾール類、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン類、7,10-メタノ-6b,7,10,10a-テトラヒドロフルオランセン類、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、1,4,15-ベンゾ-ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-エイコセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などの多環体構造中にノルボルネン環構造と芳香族環構造とを有する芳香環含有ノルボルネン系モノマー；などを挙げることができる。

【0022】また、これらの芳香環含有ノルボルネン系モノマーは、前記の具体例の化合物以外にも、アルキル、アルキリデン、アルケニル置換誘導体、及びこれら置換または非置換の化合物のハロゲン、水酸基、エステル基(例、アルキルエステル基)、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性置換体であってもよい。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

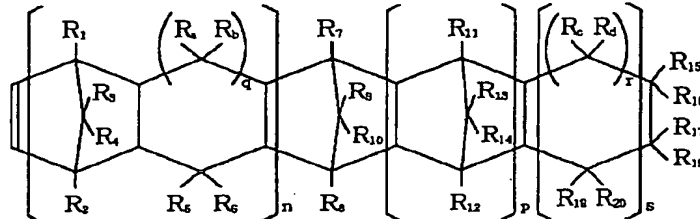
【0023】これらの芳香環含有モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂中の芳香環含有モノマー単位の含有量(結合量)は、20重量

%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは40重量%以上である。芳香環含有モノマー単位を含むことにより、光線透過率や機械的強度特性を損なわずに、偏光膜との接着性を高度に改善できる。芳香環を含有しないその他のノルボルネン系モノマーとしては、例えば、特開平2-227424号公報、特開平2-276

842号公報、及び特開平8-72210号公報などに開示されている公知のモノマーを使用することができる。芳香環を含有しないノルボルネン系モノマーは、代表的には、下式(II)で表される化合物である。

【0024】

【化2】



(II)

式(II)中、各記号の意味は、次のとおりである。

n: 0または1である。

s: 0または1である。

p: 0または1~4の整数である。

q: 0または1である。

r: 0または1である。

R₁~R₂₀: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

R_a~R_d: それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、及びハロゲン原子、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基よりなる群より選ばれる原子または基、並びにこれらの極性基が置換した炭化水素基を表す。

【0025】式(II)において、R₁₅~R₁₈は、互いに結合して炭素-炭素不飽和結合基、単環または多環を形成していてもよく、かつ、この単環または多環は炭素-炭素不飽和結合を有していてもよい。R₁₅とR₁₆とで、またはR₁₇とR₁₈とでアルキリデン基を形成していてもよい。qまたはrが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。

【0026】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素原子数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルキニル基、炭素原子数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素原子数6~20、好ましくは6~16、より好ましくは6~10の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。極性基が置換した炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができ

る。

【0027】芳香環を有しないノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体、及びこれら置換または非置換のノルボルネンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体を挙げることができる。より具体的には、例えば、2-ノルボルネン〔すなわち、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン〕、5-メチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

【0028】また、その他の具体例としては、ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加したモノマー、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、例えば、1,4:5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-2,3-シクロペンタジエノナフタレン、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-トリメタノ-1,2,3,4,4a,5,5a,6,9,9a,10,10a-デカヒドロ-2,3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、2,3-ジヒドロシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、より具体的には、1,4-メタノ-1,4,4a,4b,5,8,8a,9a-オクタヒドロフルオレン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-2,3-シクロペンタジエノナフタレン等；などが挙げ

られる。

【0029】芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂中のノルボルネン系モノマー（芳香環含有及び／またはその他のノルボルネン系モノマー）単位の含有量（結合量）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。ノルボルネン系モノマーの含有量が過度に少ないと、光線透過性や伸びに劣り好ましくない。

【0030】芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2〜20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-（2-メチルブチル）-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0031】また、本発明においては、引張強度や伸びなどの機械的特性を高度に改善するために、芳香環含有ノルボルネン系モノマーと芳香環を含まないノルボルネン系モノマーとを共重合させるのが好ましい。共重合させる場合、芳香環含有ノルボルネン系モノマー：芳香環を含まないノルボルネン系モノマーの割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、重量比で、通常10：90〜90：10、好ましくは20：80〜85：15、より好ましくは40：60〜80：20の範囲である。

【0032】（2）重合方法

ノルボルネン系モノマーの開環重合体または開環共重合体は、公知の重合方法により得ることができる。開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、及び白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、及びモリブデンから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0033】上記触媒系に、第三成分を加えて、重合活性や開環重合の選択性を高めることができる。具体例としては、分子状酸素、アルコール、エーテル、過酸化物、カルボン酸、酸無水物、酸クロリド、エステル、ケトン、含窒素化合物、含硫黄化合物、含ハロゲン化合物、分子状ヨウ素、その他のレイス酸などが挙げられる。含窒素化合物としては、脂肪族または芳香族第三級アミンが好ましく、具体例としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、トリ-n-ブチルアミン、ピリジン、 α -ピコリンなどが挙げられる。

【0034】開環（共）重合は、溶媒を用いなくても可能であるが、不活性有機溶媒中でも実施することができる。溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、n-ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。重合温度は、通常-50℃〜100℃、好ましくは-30℃〜80℃、より好ましくは-20℃〜60℃であり、重合圧力は、通常、0〜50kg/cm²、好ましくは0〜20kg/cm²である。

【0035】ノルボルネン系モノマーと芳香族ビニル化合物及び／または芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物との付加共重合体を製造するには、公知の方法を採用することができ、例えば、モノマー成分を炭化水素溶媒中でまたは溶媒が存在しない条件下で、溶媒またはノルボルネン系モノマーに可溶のバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物、好ましくはハロゲン含有有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で共重合させる方法を挙げることができる。炭化水素触媒として、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等が挙げられる。重合温度は、通常-50℃〜100℃、好ましくは-30℃〜80℃、より好ましくは-20℃〜60℃であり、重合圧力は、通常、0〜50kg/cm²、好ましくは0〜20kg/cm²である。

【0036】（3）水素化方法

芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂であって水素化重合体（水素添加物）は、常法に従って、開環重合体または開環共重合体を水素添加触媒の存在下に、水素により水素化する方法により得ることができる。水素添加触媒としては、遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる触媒、例えば、酢酸コバルト／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド／n-ブチルリチウム、ジルコノセンジクロリド／sec-

ブチリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

【0037】水素添加反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、炭化水素系溶媒が好ましく、環状炭化水素系溶媒がより好ましい。このような炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；等が挙げられ、これらの2種以上を混合して使用することもできる。通常は、重合反応溶媒と同じでよく、重合反応液にそのまま水素添加触媒を添加して反応せればよい。

【0038】本発明で使用する芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、耐候性や耐光劣化性が高いことが好ましく、そのために、開環（共）重合体は、主鎖構造中の不飽和結合の通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上は飽和していることが好ましい。芳香環構造については、本発明の目的を達成するには、通常20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは40%以上が残存していることが望ましい。主鎖構造中の不飽和結合と芳香環構造中の不飽和結合とは、¹H-NMRによる分析により区別して認識することができる。主鎖構造中の不飽和結合を主として水素添加するには、-20℃～120℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは20～80℃の温度で、0.1～50kg/cm²、好ましくは0.5～30kg/cm²、より好ましくは1～20kg/cm²の水素圧力で水素添加反応を行うことが望ましい。

【0039】（4）芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂

芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂の分子量は、格別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択されるが、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法によるポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）、またはトルエンに溶解しない場合はシクロヘキサンを溶媒とするGPC法によるポリイソブレン換算の数平均分子量（M_n）で、通常1,000～500,000、好ましくは5,000～100,000、より好ましくは10,000～50,000の範囲である。芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂の数平均分子量が、この範囲にある時に、機械的強度や成形性が高度にバランスされ好適である。

【0040】芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂の分子量分布は、格別な限定はないが、上記条件のGPC法による重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）が、通常4.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下であるときに機械的強度が高度に高められ好適である。芳香環含有熱

可塑性ノルボルネン系樹脂のガラス転移温度（T_g）

は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50～300℃、好ましくは100～250℃、より好ましくは120～200℃の範囲が耐熱性や成形加工性が高度にバランスされ好適である。これらの芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0041】＜任意成分＞本発明において、芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂に、必要に応じて、ゴム質重合体やその他の熱可塑性樹脂、あるいは樹脂工業に一般に用いられる各種配合剤を配合することができる。ゴム質重合体は、ガラス転移温度（T_g）が0℃以下の重合体であって、通常のゴム状重合体及び熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度（ML₁₊₄, 100℃）は、使用目的に応じて適宜選択され、通常5～200である。

【0042】ゴム状重合体としては、例えばエチレン-α-オレフィン系ゴム質重合体；エチレン-α-オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；エチレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートなどのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリソブレン、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソブレンのランダム共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニトリル共重合体などのジエン系ゴム；ブチレン-イソブレン共重合体などが挙げられる。

【0043】熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレンブロック共重合体などであり、具体的には、特開平2-133406号公報、特開平2-305814号公報、特開平3-72512号公報、特開平3-74409号公報などに記載されているものを挙げることができる。

【0044】その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテートなどが挙げられる。これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

【0045】ノルボルネン系重合体で一般に用いられる各種配合剤としては、例えば、酸化防止剤；紫外線吸収剤；レベリング剤；顔料；染料；脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステル及び部分エーテル、天然油、合成油、ワックスなどの滑剤；難燃剤；帯電防止剤；などを挙げることができる。これらの配合剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。以下に、配合剤のいくつかの具体例を挙げる。安定剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でも、フェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0046】フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル アクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-

ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]]、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)、トコフェロールなどのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

【0047】リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用されているものであれば格別な制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレンなどのモノホスファイト系化合物；4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4,4'-イソプロピリデンビス(フェニル-ジ-アルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト)、4,4'-イソプロピリデンビス(ジフェニルモノアルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(イソデシルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(ノニルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニルホスファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,4-ジメチルフェニルホ

スファイト)、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニルホスファイト)などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイトなどが特に好ましい。

【0048】イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3,9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなどが挙げられる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。酸化防止剤の配合量は、芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、通常0.001~5重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲である。

【0049】紫外線吸収剤としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒペリジル ベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒペリジル)-2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、4-(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,2,6,6-テトラメチルヒペリジンなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤; 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*tert*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤; 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤; などが挙げられる。

【0050】これらの紫外線吸収剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。紫外線吸収剤の配合量は、樹脂の重量基準で、通常10~100,000ppm、好ましくは100~10,000ppmの範囲である。表面粗さを小さくするためのレベリング剤としては、例えば、フッ素系ノニオ

ン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、樹脂の重量基準で、通常5~50,000ppm、好ましくは10~20,000ppmである。

【0051】帯電防止剤としては、例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム塩及び/またはアルキルスルホン酸ホスホニウム塩などやステアリン酸のグリセリンエステル等の脂肪酸エステルヒドロキシアミン系化合物等を例示することができる。これらの帯電防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。帯電防止剤の配合量は、芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、通常0~5重量部の範囲である。

【0052】<フィルム成形方法>本発明の高分子フィルムは、芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂と必要に応じて各種成分とをフィルム成形して得ることができる。フィルムの成形方法としては、格別な限定はなく、例えば、熔融成形法や溶液流延法などの方法が用いられ、これらの中でも、光学的に良好な物性のフィルムが得やすい点で、溶液流延法が好適である。溶液流延法は、常法にしたがって行うことができ、例えば、各成分を溶媒に溶解または微分散させた液状組成物を、適当なキャリアー(支持体)上に流延し、次いで、溶媒を乾燥除去することで行うことができる。キャリアーとしては、格別な制限はなく、一般的な溶液流延法で用いられるものが使用され、例えば、ガラス板、金属ドラム、スチールベルト、ポリエステルフィルム、PVCフィルム、フッ素樹脂ベルト、金属箔などの平板、ベルトまたはロールなどを挙げることができる。

【0053】溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類; シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素類; 酢酸ブチルなどのエステル類; テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類; メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類; メチルエチルケトンなどのケトン類; 塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、二塩化エチレンなどのハロゲン化溶媒; など用いることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0054】溶媒中の芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂の濃度は、製造する高分子フィルム厚に応じて適宜選択されるが、通常0.1~60重量%、好ましくは1~50重量%、より好ましくは5~45重量%の範囲である。芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂濃度がこの範囲にある時に、フィルムの厚さの調整が容易かつ製膜性にも優れ好適である。液状組成物をキャリアー上に流延する方法としては、特に限定されず、例えば、バーコーター、Tダイ、バー付きTダイ、ドクターナイ

フ、メイア・バー、ロール・コート、ダイ・コートなどを用いて行うことができる。液状組成物の流延は、スプレー、ハケ、ロール、スピコート、デッピングなどで塗布することにより行ってもよい。1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合は、繰り返し塗布することができる。

【0055】溶媒の乾燥除去法には、格別な制限はなく、常法に従ってできるが、残留溶媒濃度が5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1重量%以下、最も好ましくは0.5重量%以下にするには、通常、2段階以上に分けて乾燥させる。まず、第1段階の乾燥としては、平板またはロール上のフィルムを室温～100℃、好ましくは室温～80℃の温度範囲で、残留溶媒濃度が10重量%以下、好ましくは5重量%以下になるまで乾燥する。この場合、乾燥温度が高すぎると、溶媒の揮発に際し、フィルムが発泡する。次いで、平板またはロールからフィルムを剥離し、第2段階の乾燥として、室温から60℃以上、好ましくは70℃から樹脂のガラス転移温度(T_g)までの温度範囲に昇温させ、残留溶媒濃度が2重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下になるまで乾燥する。

【0056】乾燥温度が低すぎると乾燥が進まず、温度が高すぎると発泡しやすくなる。第1段階の乾燥を行い、乾燥終了後にシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行っても、あるいは第1段階の乾燥後、一旦冷却してシートを平板またはロールから剥離し、第2段階の乾燥を行ってもよい。溶媒の乾燥は、必要に応じて、減圧で行うことができる。溶融成形法でシートを作製する場合は、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。中でも、厚さムラが小さく、10～500μm程度の厚さに加工し易く、かつ、レターデーションの絶対値及びそのバラツキを小さくできるTダイを用いた溶融押出法が好ましい。

【0057】溶融成形法の条件は、同程度のT_gを有する光学材料に用いられる一般的な条件と同様であり、例えば、Tダイを用いる溶融押出法では、樹脂温度240～300℃程度で、引き取りロールの温度を100～150℃程度の比較的高温として、樹脂シートを徐冷できる条件を選択することが好ましい。ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、ダイには滞留部が極力少なくなるような構造が必要であり、ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。かくして得られる高分子フィルムの厚さは、通常0.5μm～5mm、好ましくは1μm～2mm、さらに好ましくは5μm～0.5mmの範囲である。高分子フィルムの厚さがこの範囲である時に、溶媒乾燥が容易となり、しかもフィルムの外観性にも優れ好適である。

【0058】本発明の製造方法で、製造される高分子フ

ィルムを偏光フィルムの保護フィルムと使用する場合は、そのフィルム厚さを、通常5～500μm、好ましくは10～150μm、さらに好ましくは20～100μmの範囲するのが、機械適強度、透明性、複屈折性などの特性が高度にバランスされ好適である。また、フィルムの厚みムラも、通常、全面において平均厚さの±5%以内、好ましくは±3%以内、より好ましくは±2%以内であるものが、画像の歪みやレターデーションのバラツキが少なく、液晶ディスプレイ用偏光フィルムの保護層として好適である。

【0059】偏光フィルム

本発明の偏光フィルムは、偏光膜の片面または両面に前記高分子フィルムを積層してなる。両面に保護用の高分子フィルムを積層することが好ましいが、片面にのみ本発明の高分子フィルムを積層し、多面には、他の材質の高分子フィルムを積層してもよい。本発明の偏光フィルムは、偏光膜に芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂からなる高分子フィルムを接着させて得ることができる。接着方法は、常法に従えばよく、通常は接着剤が用いられる。接着剤としては、特に制限はないが、好適にはアクリル系粘着剤が用いられる。アクリル系粘着剤としては、一種以上のアクリル酸エステル(共)重合体をトルエン、酢酸エチルなどの有機溶媒に溶解した溶液、またはこれらの(共)重合体の水系エマルジョンなどが使用できる。

【0060】アクリル系粘着剤は、一般に、主構成モノマーとして、そのホモポリマーのガラス転移温度(T_g)が-50℃以下のもの(低T_gモノマー)が使用され、これに適当なコモノマーを選び、共重合体のT_gや粘着特性を調整している。具体的には、アクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルなどの粘着性を付与する低T_gモノマーを主体とし、これらのモノマーと、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、スチレン、不飽和カルボン酸、アクリロニトリルなどの接着性や凝集力を付与する高T_gモノマーとの共重合体を挙げることができる。アクリル系粘着剤は、イソシアネートやブチル化メラミンなどの架橋剤を併用することもあり、その場合には塗布前に架橋剤と混合して用いる。これらの接着剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0061】接着剤の偏光膜及び/または高分子フィルムへの塗布は、例えば、刷毛塗り、ガンスプレーを用いる方法、スピコート、バーコーターを用いる方法などの方法によって行われる。これらの塗布方法は、これらに限定されるものではないが容易に均一に塗布する上では、バーコーターを用いることが好ましい。接着剤の塗布厚みは、通常1～100μm、好ましくは10～50μm、より好ましくは15～30μmの範囲である。光学的な屈折ムラなどを小さくするため、接着剤の塗布厚みのムラを小さくすることが好ましい。同様に、転写法

で使用する離型膜も表面の平滑性に優れたものが好ましい。

【0062】本発明においては、偏光膜の少なくとも一面に、接着剤層を介して芳香環含有熱可塑性ノルボルネン系樹脂フィルムを積層し、次いで加熱し加圧して接着（加熱圧着）させることで、より好適な偏光フィルムが製造できる。通常50～120℃、好ましくは80～100℃の範囲で、1～10分間、好ましくは1.5～5分間保ち、次いで1～10kg/cm²、好ましくは4～7kg/cm²の圧力で加圧して接着する。本発明の偏光フィルムは、優れた光線透過性と層間接着強度、耐久性を有し、かつ、熱可塑性ノルボルネン系樹脂フィルムの本来有する低複屈折性、耐湿性、耐熱性、物理的強度等の特性を有しているため、各種分野における偏光フィルムとして有用である。

【0063】

【実施例】以下、本発明について、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。各種物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) 分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法によりポリスチレン換算で測定した。

(2) 水素添加率は、¹H-NMRにより測定した。

(3) レターデーションは、波長550nmのベレク・コンベンセイターにより測定した。

(4) シート及びフィルムの厚さは、ダイヤル式厚さゲージにより測定した。

(5) 光線透過率は、分光光度計により、波長400～700nmの範囲について波長を連続的に変化させて測定し、最小の透過率を光線透過率とした。

(6) 水蒸気透過度は、25℃、90%RHの環境下で、JIS K 7129に準じて測定し、25μmの厚さに換算して示した。

(7) 引張強度及び伸びは、厚さ80μmのシートを打抜いた3号試験片を使用し、引張速度100mm/分で、JIS K 7127に従って測定した。

(8) 高分子フィルムと偏光膜との接着強度は、粘着力が1.1kgf/25mm（180度剥離；対ステンレス板 SUS304、300mm/分）のアクリル系粘着剤を20μmの厚さで塗布して接着させた後、Tピール剥離試験（JIS Z 0237）に準じて測定して得られる値である（kgf/25mm）。

(9) 偏光フィルムの耐久試験は、①80℃、90%RH、1時間と、②-40℃、1時間のヒートサイクルテストを200サイクル繰り返した後に目視し、以下の基準で評価した。

○：偏光度の低下、目視観察ともに全く異常がない場合
×：偏光度の低下がある／もしくは接着層と保護層の間

に泡（トンネル）は発生する。

【0064】〈合成例1〉窒素で置換した1リットルのフラスコに、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン（以下、MTFと略す）5gとトルエン120gを加え、重合触媒として、トリイソブチルアルミニウム0.287mmolとイソブチルアルコール0.287mmol、分子量調整剤として1-ヘキセン2.30mmolを添加した。ここに、六塩化タングステン0.057mmolを添加し、40℃で5分間攪拌した。その後、MTF45gと、六塩化タングステン0.086mmolを約30分間で連続的に系内に滴下し、滴下終了後、さらに30分間攪拌して重合を終了した。この重合反応液を1リットルのオートクレーブに移し、トルエン160gを加え、ニッケルアセチルアセトナート0.5gとトリイソブチルアルミニウムの30重量%トルエン溶液5.15gを混合したものを加え、反応器内を水素置換した後、攪拌しながら80℃に昇温した。温度が安定した所で水素圧力を30kg/cm²に昇圧し反応過程で消費される水素を補充しながら3時間反応させた。次いで、4.2gの水と、活性アルミナ（表面積320cm²/g、細孔容量0.8cm³/g、平均粒径15μm、水澤化学製、ネオビードD粉末）を2.5gを加え、80℃にて1時間攪拌した後、固形分をろ過して除去した水素添加反応液を、3リットルのイソプロピルアルコール中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1Torr以下で48時間乾燥させた。合成結果を表1に示した。このポリマーをAとする。

【0065】〈合成例2〉MTFをMTF70重量%とトリシクロ〔4.3.0.1.2.5〕-3,7-デカジエン（以下DCPと略す）30重量%の混合モノマーにかえる以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをBとする。

【0066】〈合成例3〉MTFをMTF50重量%とDCP50重量%の混合モノマーにかえる以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをCとする。

【0067】〈合成例4〉MTFを、5-フェニル-2-ノルボルネン（以下、PNBと略す）にかえる以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをDとする。

【0068】〈合成例5〉MTFを、PNB70重量%とテトラシクロドデセン（以下、TCDと略す）30重量%の混合モノマーにかえる以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをEとする。

【0069】〈合成例6〉MTFを、PNB50重量%とTCD50重量%の混合モノマーにかえる以外は、合成例1と同様にして白色粉末を得た。合成結果を表1に

示した。このポリマーをFとする。

【0070】〈合成例7〉窒素で置換した1リットルの重合器に、MTFのシクロヘキサン溶液、触媒としてVO(OC₂H₅)Cl₂のシクロヘキサン溶液、およびエチルアルミニウムセスキクロライド[Al(C₂H₅)_{1.5}Cl_{1.5}]のシクロヘキサン溶液を重合器内での濃度がそれぞれ60g/l、0.5mmol/l、4.0mmol/lとなるように供給し、これにエチレンを15リットル/Hr、水素を0.5リットル/Hr、で供給し、系内を10℃に制御した。一方、重合器上部から連続的にフラスコ内の重合液の全量が1リットルとなり、平均滞留時間が0.5時間となるように抜き出した。抜

き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液を1対1の割合でホモジナイザーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残差を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、水相を除去後さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液を精製分離した。この重合液を3リットルのアセトン中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1 Torr以下で48時間乾燥させ、白色粉末を得た。合成結果を表1に示した。このポリマーをGとする。

【0071】

【表1】

		ポリマー		重合方式	主鎖水添率(%)	核水添率(%)	分子量		
		記号	組成(wt%)				Mn×10 ⁴	Mw×10 ⁴	Mw/Mn
合成例	1	A	MTF(100)	開環重合	≥ 99	≈ 0	3.12	5.58	1.79
	2	B	MTF/DCP(70/30)	開環重合	≥ 99	≈ 0	2.86	5.26	1.84
	3	C	MTF/DCP(50/50)	開環重合	≥ 99	≈ 0	2.97	5.41	1.82
	4	D	PNB(100)	開環重合	≥ 99	≈ 0	3.22	5.99	1.86
	5	E	PNB/TC(70/30)	開環重合	≥ 99	≈ 0	2.88	5.41	1.89
	6	F	PNB/TC(50/50)	開環重合	≥ 99	≈ 0	2.92	5.31	1.82
	7	G	MTF/エチレン(32/68)(※1)	付加重合	—	—	4.06	8.20	2.02

(※1): mol比率

【0072】〔実施例1〜7〕合成例1〜7で得た各ポリマー15gを、それぞれキシレン85gに溶解し、ポリマーに対して、レベリング剤(フロラード FC-430;住友スリーエム)500ppmと、紫外線安定剤(Viosorb 80;共同製薬)300ppmを添加して、樹脂溶液を得た。この溶液を表面研磨されたガラス板上にたらし、バーコーターにより幅300mm、長さ500mmに適量を流延した。これを第一段階の乾燥として、ガラス板ごと空気還流型のオープン中で25℃から60℃まで15分かけて昇温させて乾燥した。次いで、第二段階の乾燥として、樹脂膜をガラス板から剥離し、90℃のオープンで30分乾燥し、室温に冷却後、周囲10mmを切り落として、平均厚さ30μmのシートを得た。各シートの諸物性を測定したところ、いずれのシートも良好な残留溶剤濃度、耐熱性、厚さムラ、光線透過率、レターデーション値、水蒸気透過性、引張強度、引張伸びであった。結果を表2に示した。離型膜(藤森工業社製、バイナシート)の表面に、アクリル系粘着剤(ノガワケミカル社製、DD-624)をバーコーターを用いて厚さ20μmに塗布し、80℃で2

30 分間乾燥し、前記のシートに転写した。次いで、ヨウ素を吸着させて一軸延伸したPVA系偏光膜(厚さ約100μm)の両面に、アクリル系粘着剤層を介して前記転写シートに貼付け、90℃で2時間保持し、5kg/cm²加圧して接着した。接着直後と、ヒートサイクルテスト後の接着強度、及び目視結果を表2に示した。

【0073】〔比較例1〕樹脂成分として、ノルボルネン系開環重合体水素添加物(日本ゼオン社製ZEONE X450;数平均分子量(Mn)が37,500、重量平均分子量(Mw)が81,400、主鎖の水素添加率が99%以上、¹H-NMRで芳香環の吸収ピークは確認されない。)を用いて、実施例と同様に試験をした。結果を表2に示した。

【0074】〔比較例2〕樹脂成分として、環状オレフィン系付加重合体(三井石油化学社製APEL5015;数平均分子量(Mn)が47,200、重量平均分子量(Mw)が83,100、¹H-NMRで芳香環の吸収ピークは確認されない。)を用いて、実施例と同様に試験をした。結果を表2に示した。

【0075】〔比較例3〕樹脂成分として、極性基含有ノルボルネン系開環重合体水素添加物(日本合成ゴム社

製ARTON、 $M_n=17,600$ 、 $M_w=57,700$

に示した。

0、 $^1\text{H-NMR}$ で芳香環の吸収ピークは確認されな

【0076】

い)を用いて、実施例と同様に試験をした。結果を表2

【表2】

	ポリ マー	厚さ ムラ (μm)	光線 透過率 (%)	ワーテ ション値 (nm)	水蒸気 透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr}$)	引張 強度 (kg/cm^2)	引張 伸度 (%)	接着直後 接着強度 ($\text{kg}/25\text{mm}$)	耐久試験後 接着強度 ($\text{kg}/25\text{mm}$)	耐久 試験 (目視)
実施例1	A	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	10	510	63	7.6	7.6	○
実施例2	B	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	9	560	105	7.3	7.2	○
実施例3	C	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	7	610	217	6.8	6.8	○
実施例4	D	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	13	490	75	7.5	7.4	○
実施例5	E	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	11	545	112	7.3	7.3	○
実施例6	F	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	9	580	205	6.9	6.8	○
実施例7	G	$\leq \pm 4$	90	≤ 3	16	520	31	6.1	5.9	○
比較例1	ZNX	$\leq \pm 4$	92	≤ 3	12	510	58	5.4	5.3	○
比較例2	APEL	$\leq \pm 4$	90	≤ 3	15	520	38	5.2	5.1	○
比較例3	ARTON	$\leq \pm 4$	90	≤ 3	19	520	62	6.2	2.1	×

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、光線透過性、外観性、引張強度、伸び、耐水蒸気透過性、偏光膜との接着性などに優れた高分子フィルム、及びその製造方法が提供される。また、本発明によれば、このような優れた物性を

有する高分子フィルムが保護層として積層された偏光フィルム及びその製造方法が提供される。本発明の高分子フィルム及び偏光フィルムは、液晶ディスプレイなど偏光フィルムを使用する広範な分野で有用である。